

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-056247

(43)Date of publication of application : 26.02.1990

(51)Int.Cl.

B01J 29/06  
B01D 53/36

(21)Application number : 63-231178

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 14.09.1988

(72)Inventor : KAWABATA MASATAKA  
MATSUMOTO SHINICHI

(30)Priority

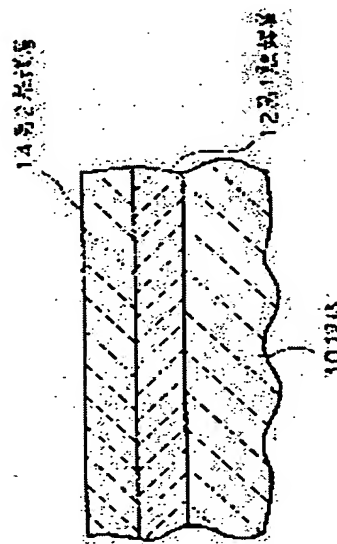
Priority number : 36311972 Priority date : 17.05.1988 Priority country : JP

## (54) CATALYST FOR CLEANING EXHAUST GAS

## (57)Abstract:

PURPOSE: To convert hydrocarbon, CO and NOx in an exhaust gas to non-polluting materials by successively laminating a catalyst layer essentially consisting of zeolite and catalyst layer essentially consisting of a noble metal catalyst having oxidation-reduction power on a carrier, thereby forming the catalyst.

CONSTITUTION: A 1st catalyst layer 12 essentially consisting of the zeolite is laminated on the carrier 10 and the 2nd catalyst layer 14 essentially consisting of the noble metal catalyst having the oxidation-reduction power is laminated on the layer 12 to form the catalyst for converting the hydrocarbon, carbon monoxide and nitrogen oxide in the exhaust gas of an internal combustion engine to non-polluting materials. So-called monolith carriers, granular pellet carriers, etc., are used for the carrier. The 2nd catalyst is formed by depositing noble metal catalysts such as Pt, Pd, and Rh in the form of the soln. thereof on the coating layer after forming the coating layer consisting of alumina, etc., on the 1st catalyst layer.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-56247

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 01 J 29/06  
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 4 A

庁内整理番号

6750-4G  
8516-4D

⑭ 公開 平成2年(1990)2月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 排気浄化用触媒

⑯ 特 願 昭63-231178

⑰ 出 願 昭63(1988)9月14日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)5月17日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-119728

㉑ 発 明 者 川 端 昌 隆 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
㉒ 発 明 者 松 本 伸 一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内  
㉓ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

排気浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

内燃機関の排気中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を無害化するための触媒であって、

担体上にゼオライトを主成分とする第1触媒層とその上に酸化還元能を備えた貴金属触媒を主成分とする第2触媒層を設けてなることを特徴とする排気浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、内燃機関の排気浄化用触媒に関し、なかでも三元触媒と呼ばれる排気浄化用触媒に関する。

この三元触媒は、たとえば、自動車用内燃機関の排気系に取り付けられ、排気中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物の三成分を、酸化性成分と還元性成分とが化学量論的に等量に近い状態で同時に無害化するために利用される。

(従来の技術)

近年、内燃機関の排気浄化に用いられる触媒は、酸化と還元を同時に効率良く行う三元触媒が主流とされている。この三元触媒は、たとえば、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)等の貴金属触媒をハニカム断面をしたモノリス担体に担持して供される。モノリス担体は、コーゼライト等の熱膨張率が小さく、耐熱性の高い材料が用いられ、モノリス担体に活性アルミナ、ジルコニア等の高表面積を備えた多孔質材料をコーティング後、貴金属触媒が担持される。貴金属触媒を担持した三元触媒の具体例としては、たとえば、特公昭57-20013にPt-Pd-Rh系の三元触媒が開示されている。本例においては、被毒により性能低下を生じ易いPdを内層に、Pt-Rhを外層に配して、さらに性能の向上を図っている。

このような三元触媒は、理論空燃比の近傍において高い酸化還元能を発揮するため、触媒に流入する排気は、できるだけ理論空燃比に近づくよう

(2)

に制御されている。この制御は、触媒上流に設けた酸素濃度センサーで検出される排気中の酸素濃度に応じて行われる。具体的には、触媒上流の排気中における酸素濃度に応じて、内燃機関の燃料供給量、吸入空気量、排気中への空気の供給量等を調整することによって、排気を理論空燃比付近で一定とすることが行われる。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところが、自動車用内燃機関の冷間始動時には供給燃料を増量させるため、排気中の空燃比が小さくなる（空燃比がリッチとなる）。すなわち、排気中の一酸化炭素、炭化水素の量が増える上、低温であるため、三元触媒の機能が十分に働かず、特にCO、HCの浄化率が低下する問題があった。

したがって、本発明の目的は、冷間状態でかつ空燃比がリッチの状態において、特に炭化水素の浄化活性の高い三元触媒を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

そこで、本発明の排気浄化用触媒は、触媒層を2層設け、内層にゼオライトを配した三元触媒を

特徴とする。

具体的には、本発明の構成は次の通りである。なお、参考までに第1図における符号を付してある。

本発明は、内燃機関の排気中の炭化水素、一酸化炭素および窒素酸化物を無害化するための触媒である。この触媒は、担体(10)上にゼオライトを主成分とする第1触媒層(12)とその上に酸化還元能を備えた貴金属触媒を主成分とする第2触媒層(14)を設けてなる。

上述した本発明の構成において、担体は、一体型のいわゆるモノリス担体や、粒状のペレット担体等を用いることが可能である。モノリス担体は、コーディエライト等のセラミックスや、耐熱性金属薄板を積層したものを用いることができる。ペレット担体は、アルミナ等のペレットを使用することができる。

第1触媒層は、ゼオライトを主成分とする多孔質体層が形成される。ゼオライトは、沸石とも呼ばれ、長石類又は準長石類に類似した化学組成を

有しており、一般式 $W_xZ_yO_{z+2x+2y} \cdot nH_2O$ （ここで、WはNa、Ca、K、Ba又はSrであり、ZはSi+Alで $Si/Al > 1$ ）で示される含水珪酸塩である。そして、ゼオライトの内部構造は、カゴ状の空洞や、それらの空洞を相互に連結する種々の口径のトンネル状の孔路等の間隙からなり、その間隙の存在により、イオン交換能、吸着能、分子ふるい能および触媒能を備えている。なお、第1触媒層には、ゼオライトの他にアルミナ、ジルコニア、希土類酸化物等の耐熱性を有する酸化物を含有してもよい。

また、第1触媒層には、Pt、Pd、Rh等の貴金属触媒を担持してもよい。

また、第1触媒層には、Pt、Pd、Rh等の貴金属に加えセリア( $CeO_2$ )、ランタナ( $La_2O_3$ )等の希土類酸化物を担持してもよい。

第2触媒層は、第1触媒層の上にアルミナ等のコート層を形成した後、このコート層にPt、Pd、Rh等の貴金属触媒をその溶液で担持することにより形成される。これら貴金属は、1種又は

2種以上を用いることができ、担持量は、 $0.1 \sim 10 g/g$ （担体1gに対する担持重量）とすることが好ましい。この場合、 $0.1 g/g$ 未満では、三元触媒の効果が小さく、また、 $10 g/g$ を超えると、高価な貴金属触媒の担持量に見合う三元触媒の効果が得られない。また、このコート層には、セリア( $CeO_2$ )、ランタナ( $La_2O_3$ )等の希土類酸化物、酸化ジルコニウム等を含有することができる。これにより、第2触媒層の耐熱性が高まり、また、セリアを添加した場合には、その酸素ストレージ能によって三元触媒のウィンドウ（理論空燃比を中心とした三元浄化性能を維持できる空燃比の幅）を広くすることができる。

なお、この排気ガス浄化触媒は、排気温度 $300 \sim 800^\circ C$ の温度が望ましく、そのときの排気流の空間速度(SV)は、 $10000 \sim 120000 h^{-1}$ であることが好ましい。

〔作用〕

上述した本発明の排気浄化用触媒によれば、冷間状態で空燃比がリッチの状態のとき、内層の第

(3)

1 触媒層 (12) において炭化水素が選択的にゼオライトに吸着される。このため、触媒通過後の排気中の HC が減少する。機関が暖機されると、排気ガスの温度が上昇して触媒の温度も上がるため、第1触媒層 (12) のゼオライトから HC が徐々に脱離され、活性の高まった第2触媒層 (14) において HC、CO が酸化されるとともに、NO<sub>x</sub> が還元され、無害化される。

#### (実施例)

次に、第1図に基づき、本発明にかかる排気浄化用触媒の実施例を比較例と併せて説明する。

第1図は、モノリス触媒の流路横断面の一部分を示す図、そして、第2図は、実施例1、2、及び、比較例1、2、3の触媒の入りガス温度とHCの浄化率の関係を示すグラフ、そして、第3図は、実施例3、4、5、及び、比較例4の触媒の入りガス温度とHCの浄化率の関係を示すグラフである。

#### (実施例1)

第1図に示すように、触媒をコーティングする

ウォッシュコートスラリーは、アルミナ100重量部、硝酸アルミニウム水溶液14重量部とを水および硝酸とともにボールミリングして生成した。

続いて、アルミナコート層に、常法にしたがい、白金 (Pt)、ロジウム (Rh) とともにランタン (La)、セリウム (Ce) を担持して第2触媒層14とした。これらの成分の担持量は、担体1g当たり、Ptを1.5g、Rhを0.3g、Laを0.03モル、Ceを0.3モルであった。

#### (実施例2)

本実施例は、第1触媒層であるゼオライトコート層の厚さを10μmとした以外は、実施例1と同様に触媒を調整したものである。

#### (比較例1)

本比較例は、実施例1における第2触媒層を形成せず、第1触媒層であるゼオライトコート層の厚さを約50μmとしたものである。

#### (比較例2)

本比較例は、実施例1における第1触媒層であるゼオライトコート層を形成せず、第2触媒層の

担体として、コーディエライト製のハニカム型モノリス担体10を用いた。モノリス担体10は、断面積で1平方インチ当たり400個の断面正方形のセルを有する見掛け容量が1.3gのものを用い、水前処理後、ウォッシュコートスラリー中に浸漬した。スラリーは、ゼオライト100重量部、シリカゾル80重量部とを水および硝酸とともにボールミリングして生成した。続いてスラリー中からモノリスを引き上げ、圧縮空気をセル面に吹き付けてセル中の過剰スラリーを吹き去り、乾燥 (200℃) して遊離水を除去した後、700℃で1時間焼成した。この結果、モノリス担体10上に厚さ約25μmのゼオライトコート層 (第1触媒層) 12が得られた。

このゼオライトコート層12を形成したモノリス担体10に水前処理を施した後、アルミナを主体とするウォッシュコートスラリー中にモノリス担体を浸漬し、ゼオライトコート層12の形成時と同様に吹き払い、乾燥、浸漬を行い、厚さ約25μmのアルミナコート層を得た。このウォッシュ

厚さを約50μmとしたものである。

#### (比較例3)

本比較例は、実施例1の貴金属触媒層をモノリス基体上に形成する第1触媒層とし、ゼオライトコート層をその上に形成する第2触媒層としたものである。

#### (評価結果1)

上述の実施例1、2および比較例1、2、3の浄化率の測定を行い、評価した。

上述の触媒は、排気量1.6ℓの4気筒エンジンの排気系に装置して、触媒活性を調べた。排気入ガス温度は、100℃から500℃まで変化させ、HC浄化率を測定した。なお、空燃比 (A/F) は、13.5の燃料過剰 (リッチバーン) とし、排気ガスの空間速度 (SV) は、約6万h<sup>-1</sup>であった。

第2図から明らかなように、本発明にかかる実施例1、2の触媒は、冷間始動時等に見られる低温で燃料が過剰の下で、低温領域 (100~200℃付近) から極めて高いHC浄化率を示し、低

温活性が優れていることが分る。そして、入りガス温度の上昇につれて浄化性能の低下が見られるが、さらに高温域では、高い浄化活性を示している。低温領域から高温領域の間で一度浄化率が低下するのは、200℃を超えてHCの脱離が起こってから、酸化反応が活発化するまで、少しのズレを生じることによると考えられるが、その間の時間は僅かであり、問題とはならない。

#### (実施例3)

第1図に示すように、触媒をコーティングする担体として、コーディエライト製のハニカム型モノリス担体10を用いた。モノリス担体10は、断面積で1平方インチ当たり400個の断面正方形のセルを有する見掛け容量が1.3ℓのものをを用い、水前処理後、ウオッシュコートスラリー中に浸漬した。スラリーは、ゼオライト100重量部、シリカゾル80重量部とを水および硝酸とともにボールミリングして生成した。続いてスラリー中からモノリスを引き上げ、圧縮空気をセル面に吹き付けてセル中の過剰スラリーを吹き去り、乾燥

白金(Pt)、ロジウム(Rh)を担持して第2触媒層14とした。これらの成分の担持量は、担体1ℓ当たり、Ptを0.75g、Rhを0.15gであった。

なお、第1触媒層、第2触媒層に担持された貴金属の総和は、担体1ℓ当たり、Ptを1.5g、Rhを0.3gであった。

次に、セリア(CeO<sub>2</sub>)水溶液中に上記担体を浸漬、吹き払い、乾燥を行うことにより、担体1ℓ当たり、0.3モルのCeを担持した。

#### (実施例4)

本実施例は、第1、第2触媒層に担持されているPtをPdに置き変えた以外は、実施例3と同様に触媒を調整したものである。

#### (実施例5)

本実施例は、実施例3と同様であるが、Ce担持をしない触媒である。

#### (比較例4)

本比較例は、実施例3における第1触媒層を形成せず、第2触媒層の厚さを約50μmとし、P

(200℃)して遊離水を除去した後、700℃で1時間焼成した。この結果、モノリス担体10上に厚さ約25μmのゼオライトコート層(第1コート層)が得られた。

上記コート層を水前処理後、ジニトロジアミン白金水溶液に浸漬し、24時間放置して担体1ℓ当たり、0.75gのPtをイオン交換した。

その後、余分な水分を吹き払い250℃で1時間乾燥した後、塩化ロジウム水溶液に浸漬し、24時間放置して担体1ℓ当たり0.15gのRhをイオン交換し、第1触媒層12を形成した。

次に、アルミナを主体とするウオッシュコートスラリー中にモノリス担体を浸漬し、ゼオライトコート層の形成時と同様に吹き払い、乾燥、浸漬を行い、厚さ約25μmのアルミナコート層(第2コート層)を得た。このウオッシュコートスラリーは、アルミナ100重量部、硝酸アルミニウム水溶液14重量部とを水および硝酸とともにボールミリングして生成した。

続いて、アルミナコート層に、常法にしたがい、

Ptを1.5g、Rhを0.3g、Ceを0.3モルとしたものである。

#### (評価結果2)

上述の実施例3、4、5および比較例4の浄化率の測定を行い、評価した。

上述の触媒は、排気量1.6ℓの4気筒エンジンの排気系に装置して、触媒活性を調べた。排気入ガス温度は、100℃から500℃まで変化させ、HC浄化率を測定した。なお、空燃比(A/F)は、13.5の燃料過剰(リッチバーン)とし、排気ガスの空間速度(SV)は、約6万h<sup>-1</sup>であった。

第3図から明らかなように、本発明にかかる実施例3、4、5の触媒は、冷間始動時等に見られる低温で燃料が過剰の下で、低温領域(100～200℃付近)から極めて高いHC浄化率を示し、低温活性が優れていることが分る。

そして、入りガス温度の上昇につれて浄化性能の低下が見られるが、さらに高温域では、HC、CO、NO<sub>x</sub>とも高い浄化活性を示している。低

低温域から高温域の間で一度浄化率が低下するのは、200℃を超えてHCの脱離が起こってから、酸化反応が活発化するまで、少しのズレを生じることによると考えられるが、その間の時間は僅かであり、問題とはならない。

また、実施例3、4、5と比較例4において、COの浄化率を比較した結果、入りガス温度が150℃、400℃の時のそれぞれの浄化率は、比較例4では、0%、86%であったのに対し、実施例3では、43%、87%、実施例4では、40%、85%、実施例5では、10%、85%であり、実施例3、4、5によれば、COの低温活性も向上することが分かる。

また、希土類酸化物を添加した実施例3、4では、低温時において、HCにCeのO<sub>2</sub>ストレージ効果を作用させ、貴金属との酸化反応により、HCがCO<sub>2</sub>へ変化し無害化される。そして、この時発生する反応熱によって、触媒反応を加速させるため、実施例5よりも低温活性が向上する。

以上、本発明の特定の実施例について説明した

(5)が、本発明は、この実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の範囲内で種々の実施態様が包含されるものである。

(発明の効果)

以上より、本発明の排気浄化用触媒によれば、触媒層を2層設け、内層にゼオライトを配したので、冷間状態でかつ空燃比がリッチの状態においても、炭化水素の浄化活性の高い三元触媒が得られる。

また、この排気浄化触媒は、燃料の加速増量時において排気中のHCが増加したときにも、ゼオライトがHCを吸着し、一時的なHCの増加を防止することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図から第3図は、本発明にかかる排気浄化触媒の実施例を説明するための図面であり、

第1図は、モノリス触媒の流路横断面の一部分を示す図、

そして、第2図は、実施例1、2、及び、比較例1、2、3の触媒の入りガス温度とHCの浄化

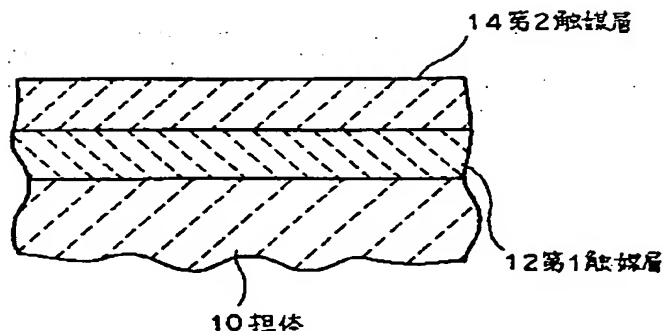
率の関係を示すグラフである。

第3図は、実施例3、4、5、及び、比較例4の触媒の入りガス温度とHCの浄化率の関係を示すグラフである。

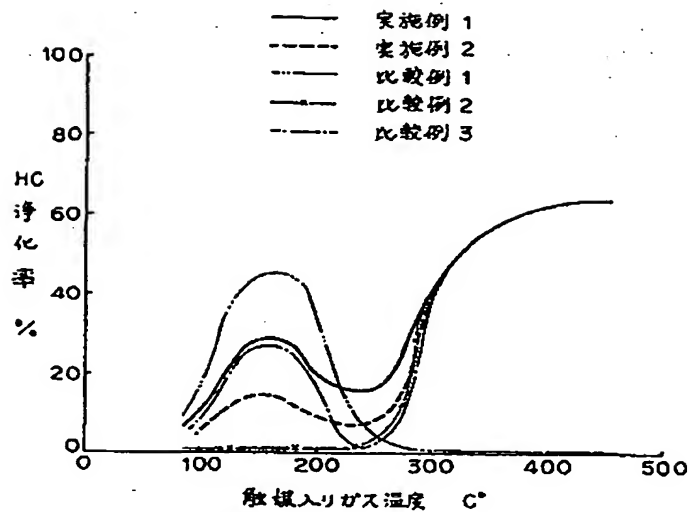
- 10.....担体
- 12.....第1触媒層
- 14.....第2触媒層

出願人 トヨタ自動車株式会社

第1図



第 2 図



第 3 図

